

芳香族エーテル類および芳香族エーテル類の製造方法

AROMATIC ETHERS AND PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC ETHERS

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

本発明は、フェノール類とオキシラン化合物から、対応する芳香族エーテル類を製造する方法に関するものである。また、本発明は、芳香族エーテル類を晶析精製する工程を有する製造方法に関するものである。さらに本発明は、アルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類に関するものである。

2. Description of the Related Art

β -フェノキシエタノール類を始めとする芳香族エーテル類は、分子内にアルコール性水酸基を有するため、各種用途に利用されている。上記芳香族エーテル類は、グリコールエーテルの一種であり高沸点であるが故に作業環境の面で優れた溶媒である。また、分子内のアルコール性水酸基の作用を利用して、ポリエステル原料、ポリウレタン原料、(メタ)アクリレート原料などを始めとする各種化学品の重要原料として用いられている。

また、上記芳香族エーテル類が、フェノール性水酸基も分子内に有する場合には、特にフェノール性水酸基の殺菌作用を使用して、化粧品分野、医薬品分野、香料分野で幅広く使用されている。例えば、安全性の高い皮膚外用剤として有用であることが示されている。さらに、良好な解像度、焦点深度および現像性を有し、且つ感度、レジストパターン断面形状並びに保存安定性に優れた集積回路作製用レジスト組成物としての用途や、カチオン電着塗料組成物としての用途も知られている。

上記芳香族エーテル類の合成は、無触媒では反応速度が極めて遅くまた副反応が多い。このため、上記芳香族エーテル類は、触媒を使用して製造されている。

例えば、上記芳香族エーテル類に含まれる β -フェノキシエタノール類の製法としては、従来からアルカリ金属塩と大量の水を用いて合成する方法が知られている(特公昭39-30272号公報)。しかしながら、大量の水の適用は、オキシラン化合物の使用効率の低下を招くのみならず、多量の工業廃水が発生するという潜在的な問題を抱えている。特にフェ

ノール類には殺菌作用を持つものが多く、廃水が未反応フェノール類を含有している場合には、該廃水の活性汚泥処理が困難である。

このような理由から、上記芳香族エーテル類の製法としては、上記特公昭39-30272号公報に開示のような水系プロセスではなく、非水系のプロセスが求められている。

上記芳香族エーテル類の非水系プロセスによる製法としては、ハロゲン化ホスホニウム塩もしくは3級ホスフィンとハロゲン化アルキルからなる触媒（特公昭50-654号公報）や、ハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類の存在下での反応が知られている（特公昭49-33183号公報）。

これらの手法では、未反応フェノール類量を減らすためには、フェノール類とオキシラン化合物との付加反応を過剰に行うことが一般的である。しかし、この場合には、オキシラン化合物が過剰に付加した不純物の増加などを招き、目的とする構造の芳香族エーテル類の純度が低下し易いという問題がある。

他方、フェノール性水酸基を有する上記芳香族エーテル類の合成法としては、例えば、鉄イオンなどの遷移金属イオン触媒の存在下で、多価フェノール類にオキシラン化合物を付加させる方法が知られている（オランダ国特許6600198号明細書）。

しかしながら、本発明者等の検討によると、この方法では、触媒である遷移金属イオンによって反応系内に存在する微量の酸素が、原料の多価フェノール（カテコール）を酸化させるため、キノン類が生成し易いことが判明した。このようなキノン類は、フェノール類と所謂キンヒドロロン類を形成する。このキンヒドロロン類は、生成する芳香族エーテル類の着色の原因となるため、反応工程後の精製工程での負担が大きくなり、工業的に有利な方法ではない。

なお、一般にキンヒドロロンは、多価フェノールであるヒドロキノンと、その酸化生成物であるp-ベンゾキノンからなる分子化合物のことであるが、ここでいうキンヒドロロン類とは、多価フェノール類と、その酸化生成物であるキノン類からなる分子化合物を指す。

さらに、特公昭54-1291号公報では、触媒にハロゲン化第4アンモニウム化合物やハロゲン化第4ホスホニウム化合物を用い、溶媒に水を用いて、多価フェノール類にエチレンオキサイドを付加する方法が開示されている。しかしながら本発明者等の検討によると、この方法では選択的にフェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類を合成することが困難

であることが判明した。

また、上記のような構造を有する芳香族エーテル類を精製する際には、蒸留法が一般に用いられている。しかしながら、上記芳香族エーテル類の蒸留は、高真空度且つ高温の条件を選択する必要があるため、例えば多価フェノール類を原料に用いていた場合、未反応の多価フェノール類が酸化されてキノン類となる。こうしたキノン類は、上記のようにキンヒドロノンを形成するため、精製後の芳香族エーテル類の着色の原因となる。このようなキノン類は、昇華性を有するため、蒸留法によって除去することは困難である。

さらに、上述の芳香族エーテル類は常温で固体であるため、蒸留精製時には、該芳香族エーテル類を液体状態に保つために蒸留装置の各部位を常に保温する必要がある、膨大なエネルギーを必要とする。

本発明の目的は、フェノール類とオキシラン化合物を原料として、副生物の生成を抑えつつ、目的の構造を有する芳香族エーテル類を良好な選択率で製造し得る方法を提供することにある。また、本発明のもう一つの目的は、精製工程におけるエネルギー消費を抑えると共に、精製物の着色を抑制して、純度の高い芳香族エーテル類を効率よく安定して製造し得る方法を提供することにある。さらに本発明の他の目的は、物性低下を引き起こすような不純物の含有量の少ない芳香族エーテル類を提供することにある。

SUMMARY OF THE INVENTION

本発明法は、アニオン交換樹脂を触媒としてフェノール類とオキシラン化合物を反応させて芳香族エーテル類を製造するところに特徴を有している。

アニオン交換樹脂を触媒とすることで、反応活性を高めて高収率で上記芳香族エーテル類を製造できる。また、実質的に水を使用しない反応条件でも反応が行えるため、オキシラン化合物の損失が少なく、且つ少ない廃水で上記芳香族エーテル類を製造することが可能である。

アニオン交換樹脂が固体である場合には、目的化合物（芳香族エーテル類）と触媒を容易に分離することができ、繰り返し使用することができる。また、アニオン交換樹脂が反応溶媒などに溶解している場合であっても、再沈殿法などにより、反応系内から容易に取り出すことができ、やはり繰り返し使用が可能である。触媒を容易に分離できるため、反応後の触

媒の中和工程を必要とせず、未反応フェノール類の塩類や不純物の塩類の増加が起こらない。また、未反応フェノール類を低下させ得ることから過剰にオキシラン化合物を用いる必要がないため、副生物の生成が少なく、目的とする構造の芳香族エーテル類の生成選択率が良好である。

また、本発明法は、溶解度パラメーターが7.5～12.5の溶媒を用いて晶析精製する工程を有するものであり、これにより、アルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類、またはフェノール性水酸基とアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を製造するところに特徴を有している。

晶析精製する際の晶析溶媒に上記所定の溶解度パラメーターを有する溶媒を用いることにより、精製工程でのエネルギー消費を低減し得ると共に、芳香族エーテル類の着色の原因物質の生成を抑制し得る。よって、効率よく安定して純度の高い芳香族エーテル類を得ることができる。

本発明の芳香族エーテル類は、上記の如きアルコール性水酸基を有するものであり、金属の含有量が100ppm未満（質量基準、以下同じ）であり、且つハロゲン元素の含有量が100ppm未満である。これら金属やハロゲンは、芳香族エーテル類の物性低下を引き起こす場合がある。しかし、本発明の芳香族エーテル類はこれらの含有量が少ないため、これらの存在による物性低下の問題は生じない。

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

本発明の芳香族エーテル類は、後述するフェノール類とオキシラン化合物を反応させることで合成可能な化合物であり、アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基を有するもの、あるいはフェノール性水酸基は有さずにアルコール性水酸基を有するものが含まれる。なお、かかる芳香族エーテル類は、こうしたフェノール類とオキシラン化合物との反応に限られず、アルキレンカーボネート類、ハロゲン化アルカノール類あるいは多価アルコール類とフェノール類との反応など、後述する第2製法において説明する公知の技術により合成することもできる。

まず、本発明法のうち、フェノール類とオキシラン化合物を反応させて、対応する芳香族エーテル類を製造する方法（以下、「第1製法」という）について、説明する。

第1製法で使用される原料フェノール類は、固体、液体のいずれであっても良く、形態（荷姿）、純度についても特に制限はない。

上記フェノール類とは、分子内にフェノール性水酸基を1以上含有する芳香族化合物を意味する。芳香族化合物とは、芳香環を有する化合物であり、芳香環には、シクロペンタジエン環などの非ベンゼン系芳香環；ベンゼン環；ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環などの縮合芳香環；これら非ベンゼン系芳香環、芳香環あるいは縮合芳香環の1以上の炭素原子が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子に置き換えられている複素芳香環（ピロール環、ピリジン環、チオフェン環、フラン環など）；などが含まれる。

単価のフェノール類としては、フェノール；o，mまたはp-クレゾール、o，mまたはp-エチルフェノール、o，mまたはp-t-ブチルフェノール、o，mまたはp-オクチルフェノール、2，3-キシレノール、2，6-キシレノール、3，4-キシレノール、3，5-キシレノール、2，4-ジ-t-ブチルフェノールなどの炭化水素置換基を有するフェノール；o，mまたはp-フェニルフェノール、p-（ α -クミル）フェノール、4-フェノキシフェノールなどの芳香族置換基または芳香環を含む置換基を有するフェノール；o，mまたはp-ヒドロキシベンズアルデヒドなどのアルデヒド基を有するフェノール；グアヤコール、グエトールなどのエーテル結合を含む置換基を有するフェノール；p-ヒドロキシフェネチルアルコールなどのアルコール性水酸基を含む置換基を有するフェノール；p-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシフェニル酢酸メチルエステル、ヘプチルパラベンなどのエステル結合を含む置換基を有するフェノール；2，4，6-トリクロロフェノール、2-アミノ-4-クロロフェノールなどのハロゲン基を有するフェノール；oまたはp-ニトロフェノールなどのニトロ基を有するフェノール；アミノフェノール、2，4，6-トリス（ジメチルアミノ）フェノール、p-ヒドロキシフェニルアセトアミドなどの窒素原子を含む置換基を有するフェノール； α -ナフトール、 β -ナフトール；などが挙げられる。これらの中でもフェノールおよびクレゾールが好ましい。

多価フェノール類としては、カテコール類（カテコール、プロトカテキユ酸、クロルアセチルピロカテキン、アドレナロン、アドレナリン、アポモルフィン、ウルシオール、チロン、

フェニルフルオロンなど)、レゾルシノール類(レゾルシノール、オルシン、ヘキシルレゾルシンなど)、ハイドロキノン類(2, 3, 5-トリメチルハイドロキノン、2-*t*-ブチルハイドロキノン、ホモゲンチジン酸エステルなど)などの2価フェノール;ピロガロール類(ピロガロール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸ラウリル、没食子酸エステル、プルプロガリンなど)、フロログルシン類(フロログルシンなど)、オキシハイドロキノン類(オキシハイドロキノンなど)などの3価フェノール;ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2(β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、アルミノン、アトラノリン、エリトリン、カテキン、エピカテキン、イソカルタミン、クルクミン、コクラウリン、シアニジン、シリングジン、スチルベストロール、タンニン酸エステル、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールZ、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン、フェノールレッド、フロリジン、ヘキセストロール、ヘマトキシリン、ペラルゴニジン、モリン、レカノール酸などのビスフェノール類;1, 4-ジヒドロキシナフタレン、カルボニルJ酸、(R)-1, 1'-ビー2-ナフトール、(S)-1, 1'-ビー2-ナフトール、エリオクロムブラックT、 α -ピナフトール、 β -ピナフトール、 γ -ピナフトールなどのヒドロキシナフタレン類;1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、ロイコー1, 4-ジアミノアントラキノン、ロイコー1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、アントラヒドロキノン、アリザリン、アリザリンS、エモジン、キニザリン、ケルメス酸エステル、酸性アントラキノン染料(アリザリンサフィロールBなど)、プルプリン、プルプロキサチンなどのヒドロキシアントラセン類またはヒドロキシアントラキノン類;シトラジン酸;1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン;1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ヒドロキシベンジル)ベンゼン;ポリフェノール類、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、アトロメンチン、アントラキノン染料(建て染め紫)、ウスニン酸、デヒド

ロウルシオール、エキノクロム、オルセリン酸エステル、カルタミン、酸性媒染染料（ダイヤモンドブラックF、クロムファストネビーブルB、パラチンファストブルーなど）、ジヒドロフェニルアラニンエステル、ジロホール酸エステル、デルフィニジン、ビタミンP、フルオレsein、ポリボル酸などの高分子系フェノール類；などが挙げられる。

これら多価フェノール類の中でも、フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類の原料として好ましいのは、カテコール類、レゾルシノール類、ハイドロキノン類であり、より好ましいのはカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノンである。また、フェノール性水酸基が実質的に残存しない芳香族エーテル類の原料として好ましいのはビスフェノール類であり、より好ましいのはビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレンである。

一方の原料であるオキシラン化合物とは、分子内に一つ以上のエポキシ基（三員環エーテル）を有する化合物をいう。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、ペンチレンオキシドなどの脂肪族アルキレンオキシド；スチレンオキシドなどの芳香族アルキレンオキシド；シクロヘキセンオキシド；などが好適である。これらのオキシラン化合物は、1種単独で使用しても良く、2種以上を併用してもよい。上記のオキシラン化合物の中でも、炭素数が2～4の脂肪族アルキレンオキシド、すなわち、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシドが好ましい。

本発明に係る芳香族エーテル類の構造は、下記一般式（1）で表される。



上記一般式（1）において、Zは芳香環を含む炭化水素残基であり、具体的には、フェノール類について上述した非ベンゼン系芳香環、ベンゼン環、縮合芳香環および複素芳香環を含む炭化水素残基を示す。「OH」および「O-A-OH」はZ上の水素原子を置換する基で

あり、 n は1以上且つ Z 上の置換され得る水素原子の最大数以下の整数で、 m は1以上 n 以下の整数を示す。 A は下記一般式(2)で示される。



上記一般式(2)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がアルキル基および/またはアリール基の場合には、各種置換基を有していてもよい。また、 R^1 (あるいは R^2) と R^3 (あるいは R^4) が環状構造 (例えば、5員環や6員環など) を形成していてもよい。

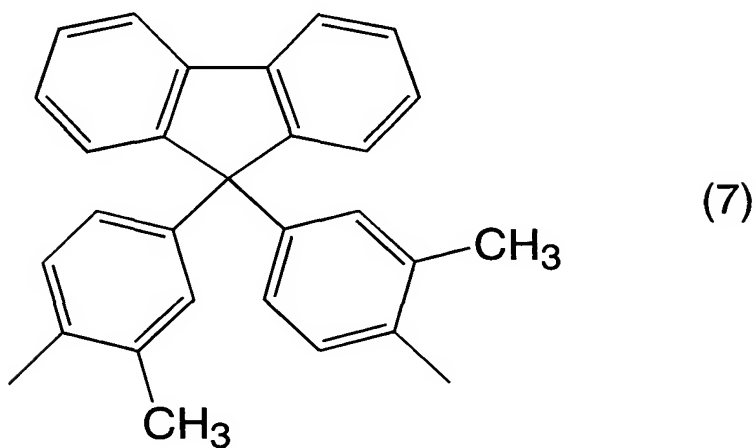
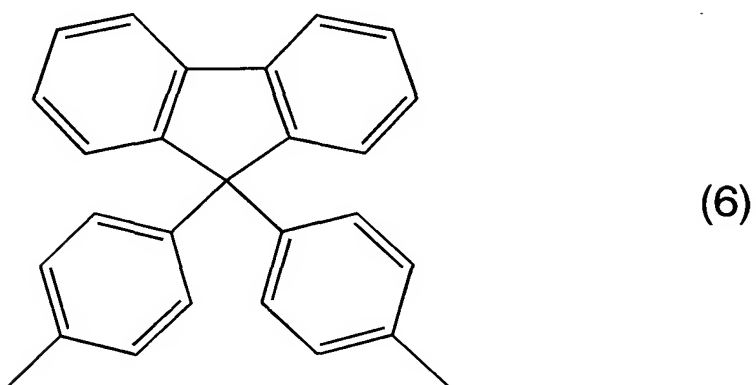
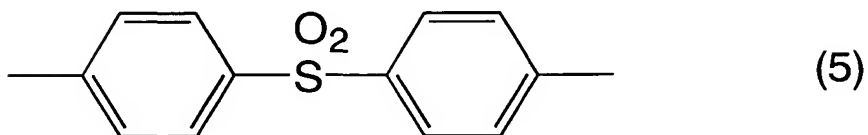
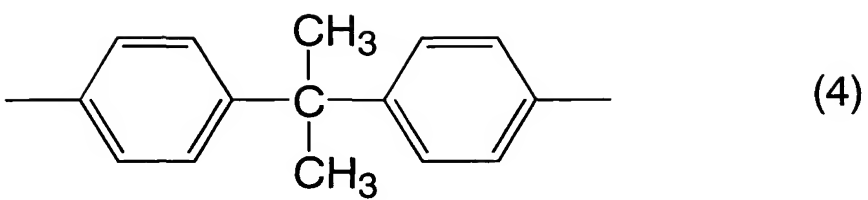
上記一般式(1)中の Z の芳香環に結合した水酸基が本明細書でいう「フェノール性水酸基」であり、 A に結合した水酸基が本明細書でいう「アルコール性水酸基」である。

また、上記フェノール類の構造は、下記一般式(3)で示される。



上記一般式(3)において、 Z および n は、上記一般式(1)と同じ意味である。また、「OH」は Z 上の水素原子を置換する基である。

これらフェノール類の中でも、 Z がフェニル基で $n=1$ のもの(フェノール)、 Z がメチルフェニル基で $n=1$ のもの(クレノール)、 Z がフェニル基で $n=2$ のもの(カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン)、 Z が下記一般式(4)～(7)で示される炭化水素残基で $n=2$ のもの(ビスフェノールA [一般式(4)]、ビスフェノールS [一般式(5)]、ビスフェノールフルオレン [一般式(6)]、ビスクレノールフルオレン [一般式(7)])が好ましい。



さらに、上記オキシラン化合物の構造は、下記一般式（８）で示される。



上記一般式（８）において、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を示す。 $R^5 \sim R^8$ がアルキル基および／またはアリール基の場合には、各種置換基を有していてもよい。また、 R^5 （あるいは R^6 ）と R^7 （あるいは R^8 ）が環状構造（例えば、５員環や６員環など）を形成していてもよい。

これらオキシラン化合物の中でも、 $R^5 \sim R^8$ が水素原子（エチレンオキシド）、 $R^5 \sim R^8$ のいずれか１つがメチル基で他の３つが水素原子（プロピレンオキシド）、 R^5 および R^6 メチル基で、 R^7 および R^8 が水素（イソブチレンオキシド）、 R^5 および R^7 メチル基で、 R^6 および R^8 が水素（２，３－ブチレンオキシド）が好ましい。

第１製法で使用する触媒は、アニオン交換樹脂である。アニオン交換樹脂を触媒として、多価フェノール類とオキシラン化合物から上記芳香族エーテル類を合成した場合には、副生物の生成を抑えつつ、目的の構造を有する芳香族エーテル類を製造することができる。すなわち、目的の構造を有する芳香族エーテル類を優れた選択率で製造することが可能となる。以下、目的の構造を有する芳香族エーテル類を選択的に生成し得る特性を「選択性（反応選択性）」という場合がある。

アニオン交換樹脂とは、アニオン交換能を有する高分子化合物をいう。このアニオン交換樹脂は、反応溶媒（後述する）に溶解するものを用いてもよく、溶解せずに固体のままで存在するものを用いてもよい。すなわち、上記反応時におけるアニオン交換樹脂の形態としては、反応液に均一に溶解している他、反応液とスラリーを形成していたり、反応液中に固体で存在していてもよい。固体で存在する場合には、顆粒、粒子、粉末、支持体に担持された状態などを採り得る。

反応後、アニオン交換樹脂を反応系内から取り出し、再利用することを考慮すれば、アニオン交換樹脂は、反応溶媒に溶解せずに固体のままで存在し得るものであることが好ましいが、溶解するものであっても、公知の再沈殿法などにより回収して、再利用することができ

る。

上記アニオン交換樹脂としては、主鎖およびアニオン交換基を必須とし、さらに架橋部位を有するものが好ましい。アニオン交換基としては、3級のアミン、4級アンモニウム塩、3級のホスフィン、または4級ホスホニウム塩の各構造を有する基が挙げられる。その中でも、4級アンモニウム塩構造および4級ホスホニウム塩構造を有する基が好ましい。さらには、アニオン交換基は耐熱性に優れる構造を有していることが好ましく、具体的には、以下の2構造を有することが推奨される。

第1には、アニオン交換基が環状構造を有していることが挙げられる。環状構造の形態としては、5員環、6員環などであることが好ましく、5員環であることがより好ましい。特に4級アンモニウム塩構造を有する場合には、ピペリジン骨格またはピリジン骨格を有していることが好ましい。このような環状4級アンモニウム塩構造を有するアニオン交換樹脂としては、かかる樹脂が容易に形成される観点から、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドによって合成されるものが推奨される。

第2には、アニオン交換基が炭素数4以上のアルキレン鎖を介して主鎖に結合されている構造が挙げられる。

また、アニオン交換基の含有する4級アンモニウム塩や4級ホスホニウム塩構造は、陽イオン化したヘテロ原子と対をなす陰イオンを有する。本発明におけるアニオン交換樹脂の初期の陰イオン種は、特に限定されるものではない。例えば水酸化物イオン；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン化物イオン；有機酸のアニオン（カルボン酸アニオン、フェノキシアニオン類など）；無機酸のアニオン；などが挙げられる。無機酸のアニオンには、硫酸イオン、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、シアン化物イオン、炭酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、メタレートイオン（たとえばモリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、リントングステン酸イオン、メタバナジン酸イオン、ピロバナジン酸イオン、水素ピロバナジン酸イオン、ニオブ酸イオン、タンタル酸イオンなど）などが含まれる。上記例示の陰イオン種の中でも、各種有機酸のアニオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオンが好ましい。

また、上記アニオン交換樹脂としては、低分子アニオン交換樹脂、高分子アニオン交換樹脂のいずれも使用可能である。低分子アニオン交換樹脂の場合には、フェノール類とオキシ

ラン化合物の反応後、触媒を分離し繰り返し使用し得るものが好ましいといった観点から、分子量500以上のものが好ましく、1000以上のものがより好ましい。

以上説明したアニオン交換樹脂の具体例としては、例えば、アニオン交換基が上記第2の構造を有するものとして、三菱化学社製「ダイヤイオンTSA1200」が挙げられる。

また、耐熱性は比較的低いが、三菱化学社製「ダイヤイオンPA300シリーズ（PA306など）」、「ダイヤイオンPA400シリーズ（PA406など）」、「ダイヤイオンHPA25, 75」；DOW社製「ダウエックス」（SBR、SBR-P-C、SAR、MSA-1、MSA-2、22、マラソンA、マラソンALB、マラソンA2、モノスフィアー550A）；ロームアンドハース社製「デュオライト」（A113、A113LF、A113MB、A109D、A116、A116LF、A161TRSO4、A162LF、A368S、A378D、A375LF、A561、A568K、A7）、「アンバーライト」（IRA-400T、IRA-410）；などの市販のアニオン交換樹脂も使用可能である。

フェノール類とオキシラン化合物を反応させる際には、溶媒を用いても良く、用いなくても良い。溶媒を用いる場合には、水溶媒、有機溶媒、これらの混合溶媒が使用できるが、フェノール類を含む廃水は、活性汚泥処理が困難であることから、水以外の溶媒を使うことがより好ましい。

ちなみに、アニオン交換樹脂触媒は、実質的に水の非存在下で、フェノール類とオキシラン化合物との反応を有利に進行させることができるため、水は不要である。ここでいう実質的な水の非存在とは、原料（フェノール類およびオキシラン化合物）に対する水の含有量が1質量%未満の状態をいい、さらに好ましくは1000ppm未満（質量基準）の状態をいう。

第1製法で使用し得る溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールなどの炭素数1～6のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどの炭素数3～6のグリコールエーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの炭素数2～6のエーテル類；などが挙げられる。また、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；アセト

ン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；エチレングリコールなどのグリコール類；ピリジン；アセトニトリル；ジメチルスルホキシド；ジメチルホルムアミド；エチレンカーボネート；などを用いることもできる。

加えて、上記溶媒としては、溶解度パラメーターが7. 0以上20. 0以下のものが好ましい。特に多価フェノール類とオキシラン化合物との反応の際に、このような溶媒を上記触媒と組み合わせて用いると、反応条件の選択次第では、多価フェノール類の有するフェノール性水酸基の一部を残存させつつ反応を進めることが可能であり、フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類の生成の選択性が非常に高くなる。その理由は定かではないが、例えば、溶媒の溶解度パラメーターが上記範囲内の場合は、触媒であるアニオン交換樹脂の主鎖などとの溶解度パラメーターと近く、このことが反応選択性の向上に寄与しているものと考えられる。

なお、本発明でいう「溶解度パラメーター」(δ)とは、液体間の混合性の尺度を表す指標で、正則溶液理論における凝集エネルギー密度の平方根であり、下記式(9)で表される。

$$\delta = (\Delta E^V/V)^{1/2} \quad (9)$$

ここで、Vは溶媒のモル容積(cm^3/mol)を表し、 ΔE^V は25℃における溶媒の蒸発熱(cal/mol)を表す。

第1製法で使用し得る溶媒の中でも、特に溶解度パラメーターが上記範囲内にあるものとしては、例えば、ペンタン($\delta=7.0$)、ヘキサン($\delta=7.3$)、ヘプタン($\delta=7.4$)、シクロヘキサン($\delta=8.2$)、メチルイソブチルケトン($\delta=8.4$)、酢酸ブチル($\delta=8.5$)、*o*-キシレン($\delta=8.8$)、*p*-キシレン($\delta=8.8$)、トルエン($\delta=8.9$)、テトラヒドロフラン($\delta=9.1$)、酢酸エチル($\delta=9.1$)、ベンゼン($\delta=9.2$)、メチルエチルケトン($\delta=9.3$)、ジクロロメタン($\delta=9.7$)、1, 2-ジクロロエタン($\delta=9.8$)、シクロヘキサノン($\delta=9.9$)、アセトン($\delta=9.9$)、1, 4-ジオキサン($\delta=10.0$)、ピリジン($\delta=10.7$)、エチレングリコールモノメチルエーテル($\delta=11.4$)、1-ブタノール($\delta=11.4$)、2-プロパノール($\delta=11.5$)、アセトニトリル($\delta=11.9$)、ジメチルスルホキシド

($\delta = 12.0$)、ジメチルホルムアミド ($\delta = 12.1$)、エタノール ($\delta = 12.7$)、メタノール ($\delta = 14.5$)、エチレングリコール ($\delta = 14.6$)、エチレンカーボネート ($\delta = 14.7$) などが例示できる。このような溶媒の溶解度パラメーターは、例えば「A. F. M. Burton, Chemical Reviews, 1975, Vol. 75, No. 6, p 731-753」に開示されている。

第1製法では、これら例示の溶媒を1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上の溶媒を混合する場合には、混合溶媒の溶解度パラメーターが上記範囲内にあればよく、混合される各溶媒の溶解度パラメーターは特に限定されない。混合溶媒の溶解度パラメーター δ_{mix} は下記式 (10) により求められる。

$$\delta_{mix} = \frac{(x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2 + \cdots + x_n V_n \delta_n)}{(x_1 V_1 + x_2 V_2 + \cdots + x_n V_n)} \quad (10)$$

ここで、 n は混合する溶媒の種類を表し、 x , V , δ は、各溶媒のモル分率、モル容積、溶解度パラメーターを表す。

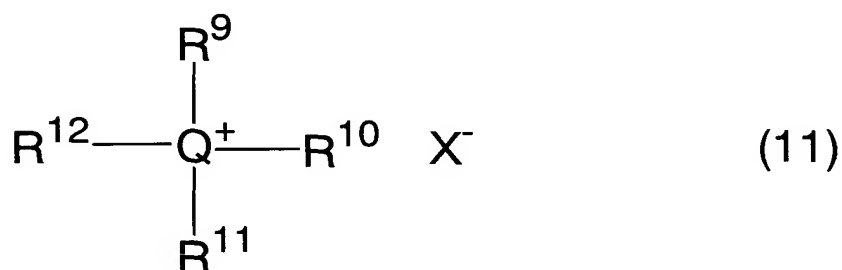
なお、使用する溶媒の溶解度パラメーターが上記下限値を下回ると、多価フェノール類の溶解度が小さく濃度が薄くなるために上記芳香族エーテル類の生産性が低くなる傾向にある。より好ましい下限値は8.0、さらに好ましい下限値は8.5である。他方、溶解度パラメーターが上記上限値を超えると、上記触媒の有する炭化水素残基の溶解度パラメーターとの差が大きくなり、生成する上記芳香族エーテル類の選択性（フェノール性水酸基を有する芳香族フェノール類の収率）が低下する傾向にある。より好ましい上限値は12.5、さらに好ましい上限値は11.5、特に好ましい上限値は10.5である。上記の溶媒の中でも、例えば、酢酸ブチル ($\delta = 8.5$)、トルエン ($\delta = 8.9$)、メチルエチルケトン ($\delta = 9.3$)、1,4-ジオキサン ($\delta = 10.0$) などが特に好ましい。

また、上記フェノール類として多価フェノール類を用い、上記オキシラン化合物と反応させて、フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類を製造する際に、溶解度パラメーターが上記範囲内にある溶媒を反応溶媒に用いる場合には、触媒に、上記アニオン交換樹脂のみならず、4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩などの4級塩を用いても、良好な反応選択率で上記芳香族エーテル類を得ることができる。すなわち、この製法は、溶解度パラメーターが7.0以上20.0以下の溶媒の存在下で、4級塩を触媒として用いて

フェノール類とオキシラン化合物を反応させる芳香族エーテル類の製造方法である。

上記4級塩触媒は、4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩であれば特に限定されない。具体的には、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラオクチルアンモニウムクロライド、テトラオクチルアンモニウムブロマイド、テトラオクチルアンモニウムヨードライド、トリブチルメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド、などの4級アンモニウム塩；テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラオクチルホスホニウムクロライド、テトラオクチルホスホニウムブロマイド、テトラメチルホスホニウムヨードライド、トリブチルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリラウリルメチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロライド、などの4級ホスホニウム塩；が挙げられる。

例えば、反応選択性が良好な点で、上記の4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩の中でも、炭素数4以上の炭化水素残基を有するものが好ましく、より好ましくは、下記一般式（11）



で示される4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩が好適である。なお、上記式（11）中、Qは窒素原子またはリン原子を、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²は炭化水素残基を表し、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²のうち、少なくとも1つは炭素数4以上の炭化水素残基である。また、X⁻は対イオンを表している。

なお、上記炭素数4以上の炭化水素残基としては、炭素数4以上の脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、またはアリール基が挙げられる。脂肪族アルキル基の場合は、分岐鎖を有

していてもよく、脂環式アルキル基やアリール基の場合には、環上の1以上の水素が炭化水素残基で置換されていてもよい。さらに、炭素数4以上の炭化水素残基はポリマー鎖であっても構わない。 $R^9 \sim R^{12}$ は、2つ以上が炭素数4以上の炭化水素残基であることがより好ましく、3つ以上が炭素数4以上の炭化水素残基であることがさらに好ましく、4つ全てが炭素数4以上の炭化水素残基であることが特に好ましい。また、 $R^9 \sim R^{12}$ の少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素残基である場合、他の炭化水素残基（炭素数3以下の炭化水素残基）としては、例えば、炭素数3以下の脂肪族または脂環式アルキル基が挙げられる。この他、 $R^9 \sim R^{12}$ のいずれか2つの基が環構造（例えば、5員環や6員環など）を形成していても構わない。

上記X⁻に該当し得る陰イオンとしては、アニオン交換樹脂の陰イオンとして例示した各種陰イオン種が挙げられる。これらの陰イオン種の中でも、各種有機酸のアニオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオンが好ましい。

なお、上記4級塩を触媒に用いる場合には、出発物質である多価フェノール類およびオキシラン化合物、並びに4級塩が溶媒に溶解または分散した状態（液体状態）で反応させて上記芳香族エーテル類を合成することが好ましい。よって、上記触媒としては、後述する溶媒に溶解し得るもの、すなわち均一系触媒が推奨される。溶媒への溶解性に着目すれば、例えば、上記一般式(11)における $R^9 \sim R^{12}$ のうち、炭素数4以上の炭化水素残基の炭素数が、22以下（より好ましくは12以下）であることが望ましい。

これらの要求を満足し、特に好適な4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩の具体例としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリブチルメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、テトラオクチルアンモニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、トリブチルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリラウリルメチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロライド、テトラオクチルホスホニウムクロライドなどが挙げられる。

上記溶媒の溶解度パラメーターが上記範囲内にある場合には、上記の4級塩の炭化水素残基〔上記一般式(11)における $R^9 \sim R^{12}$ 〕の溶解度パラメーターと近く、これにより、少なくとも一つのフェノール性水酸基が残存しつつ上記芳香族エーテル類が形成されるとい

った反応選択性が、向上するものと考えられる。特に上記触媒において、上記一般式（11）における $R^9 \sim R^{12}$ のうち、少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素残基である場合は、該炭化水素残基と溶媒の溶解度パラメーターはより近くなるため、反応選択性がさらに向上する。

このように、多価フェノール類とオキシラン化合物とを反応させて、少なくとも一つのフェノール性水酸基を残存させつつ上記芳香族エーテル類を製造するに当たり、上記特定の溶解度パラメーターを有する溶媒を反応溶媒として用いる場合には、触媒に、アニオン交換樹脂のみならず、上記4級塩を用いても、良好な反応選択率で該芳香族エーテル類を得ることができる。ただし、反応後に反応系内から触媒を取り出して、再利用するという観点からは、アニオン交換樹脂を触媒に用いることが推奨される。

第1製法における上記反応の形態は特に限定されず、例えば上記反応をバッチ方式で実施してもよく、連続方式で実施しても構わない。連続方式の場合は触媒を反応釜内に懸濁させることもでき、触媒を固定床として反応原料を通過させることで反応を進行させることもできる。また、第1製法では、原料は反応中に均一に混合していることが好ましいが、反応できる状態にある限り2層に分離していても構わない。

上記反応の実施に際しては、原料仕込み量、触媒量、溶媒量、反応時間および反応温度は特に制限されず、目的とする芳香族エーテル類の構造に応じてこれらの条件を適宜選択すればよい。

例えば、フェノール類として多価フェノール類を用いて、フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類を製造する場合には、以下の条件を採用することが望ましい。原料仕込み量は、多価フェノール類が有するフェノール性水酸基のうち、オキシラン化合物を付加させるべきフェノール性水酸基の量に対し、オキシラン化合物の量を、モル比で0.1～2.0とすることが好ましく、経済性の観点からは、0.5～1.5とすることがより好ましい。さらに好ましくは0.9～1.2である。

他方、フェノール類に単価または多価のフェノール類を用いて、フェノール性水酸基をできる限り残存させずにオキシラン化合物と反応させた芳香族エーテル類を製造するには、以下の条件を採用することが推奨される。原料仕込み量は、多価フェノール類が有するフェノール性水酸基量に対し、オキシラン化合物の量を、モル比で、少なくとも0.9とすることが好ましい。より好ましくは0.95以上、さらに好ましくは1.0以上である。また、多

価フェノール類が有するフェノール性水酸基量に対するオキシラン化合物量のモル比の上限は、5であることが好ましく、2であることがより好ましく、1.5であることがさらに好ましく、1.2であることが特に好ましく、1.05であることが最も好ましい。

触媒量、溶媒量、反応時間および反応温度は、目的とする芳香族エーテル類の構造によらず、以下の範囲内から選択することが推奨される。

触媒量は、触媒を含む反応液全体積に対して、1～70体積%とすることが好ましく、さらに好ましくは5～30体積%である。

溶媒量は、原料である多価フェノール類に対し、質量比で0～5とすることが好ましく、さらに好ましくは0～2.5である。

反応温度は50～150℃とすることが好ましく、80～120℃とすることがより好ましい。反応時間は、生産性を考慮すると1～24時間とすることが好ましく、1～12時間とすることがより好ましい。

第1製法により製造される上記芳香族エーテル類は、純度が高いため、上記反応後そのまま製品とすることもできるが、必要に応じて上記反応後に芳香族エーテル類のみを蒸留、抽出、晶析などの一般的な方法で分離して製品とすることも好ましい。また、原料であるフェノール類のみを蒸留、抽出、晶析などの方法で分離してもよい。この他、触媒を用いて原料であるフェノール類を転化させて系内をフェノール類が実質的に非存在な状態とし、フェノール類が転化した後の生成物を上述の如き一般的な方法で分離しても構わない。

蒸留法としては、減圧蒸留、水蒸気蒸留、分子蒸留、抽出蒸留などが挙げられるが、これらに限定される訳でない。また、晶析法としては、(1) 反応終了後の反応液を冷却する、(2) 目的物に対する貧溶媒を、反応液に加える、(3) 反応液中の溶媒を留去する、(4) 反応液に徐々に加圧する、などの方法があり、これらを単独で、または組み合わせて実施できる。

この中でも、フェノール類とオキシラン化合物との反応工程で溶媒を使用し、該反応工程後の晶析工程で使用する溶媒を、該反応工程で使用した溶媒と共通のものとすることが好ましい。この場合には、溶媒の損失や溶媒回収にかかる費用が少なく、目的化合物を経済的に有利に得ることができる。ここでいう「共通のものとす」とは、反応工程で得られた反応液に異なる種類の溶媒を加えないことを意味する。例えば、反応工程で得られた反応液を、

実質的にそのまま晶析工程に供することや、該反応液に反応工程で使用したものと同一種の溶媒を加えて、これを晶析工程に供することが該当する。この場合、反応工程で用いる溶媒の全部または一部が晶析工程に係る晶析溶液に含まれていればよい。

さらに、晶析工程は1つまたは複数の晶析段階で構成することができる。晶析工程中は大気開放状態ではなく、不活性ガスでシールされた状態とすることが好ましい。大気開放状態であると、晶析母液に酸素が吸収され、色相を悪化させ、高品質の製品を得ることが困難となる。晶析生成物を分離した晶析母液は、原料フェノール類の効率的利用の観点から、必要に応じて反応工程あるいは晶析工程に循環される。この場合、原料母液には、晶析工程で得られた晶析母液の少なくとも一部を用いることができる。通常、複数段の晶析工程と晶析生成物の固液分離工程が採用され、これに応じて複数種の母液（フェノール類の溶液）が得られるが、本発明法では、これらの任意の段階での母液を反応工程あるいは晶析工程の原料母液として用いることができる。なお、これらの工程では、上述の如く、反応工程と晶析工程の溶媒を共通のものとすることが、より一層効率的である。

上述した通り、製造された上記芳香族エーテル類は、用途に応じて使用上問題が無ければ、その範囲において、上記反応終了後、未反応の原料やその他の不純物を含有したままの状態でも製品として使用できる。また、反応液から上記芳香族エーテル類を取り出した後、公知の精製法で精製して製品とすることも好ましい。この際、後述の第2製法に係る晶析精製法を採用することが推奨される。

上記芳香族エーテル類を製造するに当たり、従来から用いられている触媒としては、上述したように、アルカリ金属塩、金属水酸化物が知られている。しかし、これら公知の触媒を本発明に係る芳香族エーテル類の製造に用いた場合には、触媒除去工程を設けたとしても、微量の金属（例えば、上記アルカリ金属塩ではアルカリ金属、上記金属水酸化物ではこの金属）が製品である芳香族エーテル類に混入することは避けられない。また、ハロゲン化アンモニウム塩、ハロゲン化ホスホニウム塩などの4級塩を用いた場合でも、ハロゲン（具体的には、F、Cl、Br、I）が製品である芳香族エーテル類に混入する。

上記芳香族エーテル類の用途では、物性低下の原因となることから、また環境への配慮の観点から、こうした金属やハロゲンの混入量の低減が求められている。金属の混入の許容量の上限値は100 ppmであり、好ましくは50 ppm、より好ましくは30 ppm、さらに好ましくは10 ppm、特に好ましくは1 ppmである。また、ハロゲンの混入の上限値

は100ppmであり、好ましくは50ppm、より好ましくは30ppm、さらに好ましくは10ppm、特に好ましくは1ppmである。金属またはハロゲンの混入量がこれらの上限値を越えると、芳香族エーテル類の使用時に、各種物性が低下する。

しかしながら、第1製法のうち、特にアニオン交換樹脂を触媒としたときには、上記反応終了後の粗製物、および精製物には、不純物である金属やハロゲンの含有量が少なく、実質的に金属やハロゲンを含まない製品も製造可能である。具体的には、金属および／またはハロゲンの含有量が100ppm未満（質量基準、以下同じ）、好ましくは50ppm未満、より好ましくは30ppm未満、さらに好ましくは10ppm未満、特に好ましくは1ppm未満のものが得られる。

なお、本明細書でいう金属の含有量は、誘導結合プラズマ発光分析法で測定した値であり、ハロゲンの含有量は蛍光X線分析法により測定した値である。

具体的には、金属の含有量を測定する際には、分析装置としてセイコー電子工業株式会社製の誘導結合プラズマ発光分析装置「SPS4000」を用いる。

また、ハロゲンの含有量の測定には、分析装置にPHILIPS社製の蛍光X線分析装置「PW2404」を用い、装置に備えられている定性分析プログラムを使用し、ハロゲン元素（F、Cl、Br、I）の標準試料と比較することにより定量する。

なお、ハロゲンの含有量が蛍光X線分析装置の検出限界を下回るような場合は、イオンクロマトグラフィーとしてDionex社製「DX-500」を用いて測定することもできる。このイオンクロマトグラフィーでは、ハロゲンがイオン状態の場合に検出可能であるため、必要に応じてハロゲンをイオン化した後に測定を行う。測定条件は以下の通りである。

検出器：CD-20（電気伝導度検出器）

カラム：AS4A-SC

ガードカラム：AG4A-SC

溶離液：1. 8mmol/L Na_2CO_3 , 1. 7mmol/L NaHCO_3

再生液：25mmol/L H_2SO_4

なお、第1製法ではアニオン交換樹脂を使用するため、副生物や未反応原料といった不純物の含有量が少なく、効率よく目的化合物を製造できる。また、特定の溶解度パラメーターを有する溶媒と4級塩触媒を組み合わせることによっても、アニオン交換樹脂を用いる場合

と同様に、副生物や未反応原料といった不純物の含有量を抑えて、効率よく目的化合物を製造することが可能である。

さらに、アニオン交換樹脂を触媒として用いた場合には、触媒を反応液から分離することが容易であるため、生成物の精製を効率的に実施することも可能である。未反応フェノール類の量は、芳香族エーテル類に対して500 ppm以下（質量基準、以下同じ）、好ましくは100 ppm以下、より好ましくは30 ppm以下とすることができる。また、上記芳香族エーテル類では、オキシラン化合物が過剰に付加した不純物の割合は、10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下とすることが可能である。

加えて、第1製法では、目的化合物がフェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類の場合も、高選択率で製造できる。例えば、2価のフェノール類であるカテコールにオキシラン化合物のエチレンオキサイドを反応させる際には、1つのフェノール性水酸基を残存させた2-(2-ヒドロキシフェノキシ)エタノールを高選択率で得ることが可能である。この化合物では、1 g当たり6 mmol以上のフェノール性水酸基を有することが好ましい。なお、このフェノール水酸基の好適量は、原料フェノール類および目的とする芳香族エーテル類によって異なる。

次に、本発明法のうち、特定の溶媒を用いた晶析精製工程を有する製造方法（以下、「第2製法」）について説明する。

第2製法に係る芳香族エーテル類は、アルコール性水酸基を有するアルキレン鎖が、エーテル結合を介して芳香環に結合しているもの（以下、「アルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類」という）、あるいは、アルコール性水酸基を有するアルキレン鎖が、エーテル結合を介して、フェノール性水酸基を有する芳香環に結合しているもの（すなわち、フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類、以下、「フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類」という）である。

第2製法は、原料芳香族エーテル類を、特定の溶解度パラメーターを有する溶媒に溶解し、晶析精製して純度の高い芳香族エーテル類を製造する方法である。ここで、原料芳香族エーテル類とは、上述のアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類、あるいはフェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類に、これらの合成に用いた未反応原料や、これらの合成の際に生じた副生物などの不純物が含まれたものをいう。

原料芳香族エーテル類の製法は特に限定されない。例えば、上記第1製法、すなわちフェ

ノール類とオキシラン化合物とを、上記条件下で反応させる方法；ジヒドロキシベンゼンとエチレンカーボネートとを、脱炭酸触媒である炭酸アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、または水酸化アルカリ土類金属の存在下で反応させる方法（特開平2-96545号公報）；カテコールなどの多価フェノール類と、エチレングリコールなどのアルコール類とを、気相中で、三価の希土類金属のオルトリン酸塩を触媒として反応させる方法（特開平6-228038号公報）；カテコール、レゾルシン、ハイドロキノンといった2価フェノールと、エチレンオキシドなどのアルキレンオキシド（オキシラン化合物）を、アルカリ性環境下で反応させる方法（特公昭51-4977号公報）；触媒に鉄や塩化鉄、硫酸鉄などを用いて、カテコールとエチレンオキシドを反応させる方法（オランダ国特許第6600198号明細書）；エタノール中でレゾルシンのモノナトリウム塩に、還流下でエチレンクロルヒドリンを滴下する方法（「Journal of the American Chemical Society」、(米国)、1932年、54巻、1195-1196頁）；レゾルシンあるいはレゾルシンのモノアルキル塩と、エチレンクロルヒドリンとを、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの存在下で反応させる方法（米国特許第205115号明細書）；などの合成法から、使用する出発物質の種類に応じて好適な方法を適宜選択すればよい。

第2製法では、晶析溶媒として、溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下のものを使用する。このような溶解度パラメーターを有する溶媒を用いれば、例えば、晶析溶液の状態を僅かに変化させるだけで、芳香族エーテル類の結晶が良好に析出するように該溶液を調製することが容易である。

晶析溶媒の溶解度パラメーターが上記下限値を下回る場合には、晶析溶媒への芳香族エーテル類の溶解度が小さいために、結晶の析出が困難または実質上不可能となる。好ましい下限値は8.0、より好ましい下限値は8.5である。他方、晶析溶媒の溶解度パラメーターが上記上限値を超えると、晶析溶媒への芳香族エーテル類の溶解度が大きいことから、結晶を析出させるために必要となる晶析溶液の状態変化の程度を大きくする必要があり、晶析効率が低下する傾向にある。好ましい上限値は11.0、より好ましい上限値は10.0、さらに好ましい上限値は9.5である。

なお、第2製法に係る晶析溶媒の溶解度パラメーターは、上述の第1製法に係る反応溶媒

における溶解度パラメーターと同じ意味である。晶析溶媒は、溶解度パラメーターが上記範囲にあるものであれば特に限定されないが、例えば、シクロヘキサン ($\delta=8.2$)、酢酸ブチル ($\delta=8.5$)、*o*-キシレン ($\delta=8.8$)、*p*-キシレン ($\delta=8.8$)、トルエン ($\delta=8.9$)、テトラヒドロフラン ($\delta=9.1$)、酢酸エチル ($\delta=9.1$)、ベンゼン ($\delta=9.2$)、メチルエチルケトン ($\delta=9.3$)、ジクロロメタン ($\delta=9.7$)、1,2-ジクロロエタン ($\delta=9.8$)、シクロヘキサノン ($\delta=9.9$)、アセトン ($\delta=9.9$)、1,4-ジオキサン ($\delta=10.0$)、ピリジン ($\delta=10.7$)、エチレングリコールモノメチルエーテル ($\delta=11.4$)、1-ブタノール ($\delta=11.4$)、2-プロパノール ($\delta=11.5$)、アセトニトリル ($\delta=11.9$)、ジメチルスルホキシド ($\delta=12.0$)、ジメチルホルムアミド ($\delta=12.1$) などが例示できる。上記の溶媒の中でも、晶析精製による精製効果をより向上させ得る点で、酢酸ブチル、キシレン (*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、およびこれら2以上の混合キシレン)、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンが特に好適である。

第2製法では、これら例示の溶媒を1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上の溶媒を混合する場合の組成は、混合する各溶媒の溶解度パラメーターにもよるが、溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下の溶媒量が、混合溶媒中に20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上とすることが推奨される。なお、この場合、上記式(10)に示す混合溶媒の溶解度パラメーター $\delta_{m, x}$ が7.5以上12.5以下 (好ましくは8.0以上、より好ましくは8.5以上であって、好ましくは11.0以下、より好ましくは10.0以下、さらに好ましくは9.5以下) となるように調整する。

晶析精製に供する原料芳香族エーテル類中には、目的化合物である芳香族エーテル類が40質量%以上98質量%以下含まれていることが好ましい。上記下限値を下回ると、目的化合物である芳香族エーテル類の精製収率が低下する傾向にある。より好ましい下限値は50質量%、さらに好ましい下限値は60質量%である。他方、上記上限値を超えると、目的化合物である芳香族エーテル類の精製の効果が低下する傾向にある。より好ましい上限値は95質量%、さらに好ましい上限値は90質量%である。また、晶析精製に先立って、原料芳香族エーテル類中の芳香族エーテル類量が上記範囲内になるように、他の精製を行ってもよ

い。他の精製としては、濃縮、蒸留、洗浄など、公知の各種方法が挙げられる。

さらに、晶析精製に先立って、反応に使用した触媒を原料芳香族エーテル類から除去しておくことも望ましい。触媒の種類によっては、晶析精製を行った際に、該触媒が目的化合物に含有される場合があるからである。触媒の除去方法としては、吸着、ろ過、濃縮、蒸留、洗浄などの公知の方法の中から、使用した触媒の種類に応じて好適な方法を適宜選択すればよい。なお、触媒の残存量の目安としては、原料芳香族エーテル類中、1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下である。

以下、上記芳香族エーテル類のうち、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類を例に取り、好適な晶析条件を説明する。他の芳香族エーテル類の場合には、夫々の特性に応じて各条件を変更して実施すればよい。例えば、晶析溶液の濃度や晶析温度を決定する場合には、使用する芳香族エーテル類と溶媒について、溶解度曲線（温度と芳香族エーテル類の溶解度との関係を示す曲線）を求め、該溶解度曲線に基づいて容易に決定することができる。

ここで、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類とは、ジヒドロキシベンゼン類の有するフェノール性水酸基の一つが、ヒドロキシエトキシ基に変換された構造を有する物質である。ジヒドロキシベンゼン類には、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、およびこれらのベンゼン環上の1以上の水素原子が炭化水素残基（アルキル基など）、ハロゲン原子などで置換された置換体が含まれる。

晶析溶液の濃度は、溶液全量に対し、原料ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類が0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上であることが推奨される。上記下限値を下回ると、生産性〔精製ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の収量〕が低く、多量の溶媒を回収する必要があるため、コストの上昇を招くことになり好ましくない。

他方、上記晶析溶液の濃度の上限値は40質量%、より好ましくは30質量%、さらに好ましくは20質量%であることが望ましい。上記上限値を超えると、結晶析出時の固-液攪拌が困難となり、工業的实施において支障をきたすおそれがある。また、後述するように、晶析は、晶析溶液を攪拌しつつ実施することが好ましいが、ジヒドロキシベンゼンのモノ

(ヒドロキシエチル) エーテル類濃度が上記範囲を超えると、ジヒドロキシベンゼンのモノ(ヒドロキシエチル) エーテル類の結晶が析出した後の固-液攪拌が困難となり、良好なスラリーが得られず、精製が不十分となったり、結晶の取り出しが難しくなる傾向にある。

晶析溶液を調製後加温した際に不溶分が存在する場合には、晶析前にこの不溶分を除去するための分離操作を行うことも好ましい。分離方法としては、減圧濾過、加圧濾過などの濾過；遠心分離；など、公知の各種方法を採用することができる。濾過の場合に用いる濾布やフィルターは特に限定されず、不溶分の除去が可能な開度のものを選択すればよい。

晶析の際の好適温度は、使用する晶析溶媒によって変動するが、通常、 -50°C 以上、晶析溶媒の沸点以下の温度とする。ここでいう晶析の際の温度とは、晶析の開始から終了までの温度を意味している。例えば、晶析方法として、晶析溶液を加温し、その後冷却して結晶を析出させる方法が取り得る(後述する)が、この場合でも、晶析溶液の加温温度および、該溶液の冷却が進んで晶析が終了した時点での晶析溶液の温度が上記範囲内であることが推奨される。

晶析温度が上記範囲を下回ると、コストの面で不利益が大きく、他方、晶析温度が上記範囲を超えると、使用する溶媒の蒸発が顕著になり、晶析中の溶媒濃度の変化が問題となることがある。より好ましい実施態様としては、沸点が 100°C 以上の溶媒を用いて、 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の条件で晶析することが挙げられ、このような条件を採用すれば、晶析時の温度制御の面で有利である。

ジヒドロキシベンゼンのモノ(ヒドロキシエチル) エーテル類は、溶媒によっては常温では溶解し難く、懸濁液(スラリー)となる場合がある。この場合には、上記スラリーを一旦加温して溶液としてから晶析を実施する。加温する際の温度は、上述の晶析温度の好適範囲内で選択すればよい。

晶析の際の圧力は、常圧とすることが一般的であるが、例えば低沸点溶媒を使用する場合であれば、加圧条件下で晶析を行うことも好ましい。

晶析方法としては、原料ジヒドロキシベンゼンのモノ(ヒドロキシエチル) エーテル類を溶媒に完全溶解させて溶液とし、(I) 溶液の温度を徐々に低下させる方法；(II) 溶媒を徐々に揮発させる方法；(III) 該溶液をジヒドロキシベンゼンのモノ(ヒドロキシエチル) エーテル類の貧溶媒に徐々に添加する方法；(IV) 該溶液を徐々に加圧する方法；な

どが採用できる。このようにジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の結晶を析出させるために晶析溶液の状態を変化させる際には、晶析を行う系内を攪拌しつつ行うことが好ましい。

上記晶析方法の中でも、原料ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類が溶媒に完全溶解してから、溶液の温度を徐々に低下させる方法が好ましい。この場合、完全溶解させる温度は80～100℃とすることが好ましく、晶析初期の温度がこのような範囲内であれば、その後の冷却が容易である。また、このように加温して得た晶析溶液を冷却する際の速度としては、40℃/時間以下とすることが好ましく、より好ましくは30℃/時間以下、さらに好ましくは20℃/時間以下である。冷却速度が上記上限値を超えると、精製が不十分となったり、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の結晶が細くなり、晶析溶媒から結晶を取り出す際に濾過速度が遅くなる傾向にある。

上記のように、晶析溶液の温度を下げるなど、晶析溶液の状態を変化させることでジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の結晶が析出してくるが、晶析溶液の状態変化の程度が比較的大きくなっても、結晶の析出が良好でない場合には、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の結晶を晶析溶液に投入し、結晶の析出を促すことも好ましい。

このような操作によって晶析溶媒中にジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類の結晶が析出するが、晶析前の晶析溶液濃度を上記範囲内としておけば、晶析した結晶を含む晶析溶媒（スラリー）が粘性ペーストなどとはならず、スラリーの攪拌が困難となることはない。また、スラリーからの結晶の分離も容易に実施できる。

結晶が十分に析出した後は、スラリーから結晶を取り出すための分離操作を行う。分離方法としては、減圧濾過、加圧濾過などの濾過；遠心分離；などの公知の方法が実施可能であり、その際の条件は特に限定されない。濾過に用いる濾布やフィルターも特に限定されず、結晶が十分に濾取可能な開度のものを採用すればよい。

結晶を取り出した後は、乾燥機などで乾燥を施し、精製されたジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類を得る。

このように第2製法によれば、ジヒドロキシベンゼンのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル類、すなわち上記芳香族エーテル類中での、精製工程における未反応の多価フェノール類

の酸化（キノン類の生成）を抑制できると共に、該キノン類が生成したとしても、該精製工程において、十分に除去できる。よって、精製された芳香族エーテル類は、着色が抑えられた純度の高いものとなる。また、第2製法では、蒸留法を採用していた従来法に比べて、精製工程で必要とするエネルギー量を非常に低減できる。

なお、第2製法に係る晶析精製法は、基本的には芳香族エーテル類を精製する手法であるため、晶析溶液を調製するための原料芳香族エーテル類としては、芳香族エーテル類の合成後に得られる反応液から公知の手法により取り出されたものが一般的である。しかし、この晶析精製法は、芳香族エーテル類の合成後に得られる反応液から芳香族エーテル類を取り出す際の晶析法として適用することもできる。よって、上記第1製法における反応工程後の晶析工程に、この晶析精製法を適用することが推奨される。

なお、芳香族エーテル類の合成後の反応液から芳香族エーテル類を取り出す際に、第2製法に係る晶析精製法を適用することにより、取り出された芳香族エーテル類は精製されたものとなる。よって、このような態様も第2製法に係る本発明に包含される。

この場合、上記反応液に用いている溶媒の溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下の場合には、該反応液から直接晶析を実施してもよく、さらに溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下の溶媒を投入したり、蒸留などにより溶媒の一部を除去したりすることで、溶液濃度を調節してから実施してもよい。他方、反応液に用いている溶媒の溶解度パラメーターが7.5未満あるいは12.5超の場合には、溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下の範囲となるように他の溶媒を添加混合するか、または溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下の溶媒で反応溶媒を置換して晶析を行ってもよい。

ただし、第1製法においては、反応工程の際の溶媒と、晶析工程の際の溶媒を共通のものとすることが推奨されるため、溶解度パラメーターが7.5以上12.5以下の溶媒を反応溶媒とすることが望ましい。

第1製法および第2製法によって得られる上記芳香族エーテル類は、用途に応じて単独で、または他の成分と混合して使用し得る。形状や状態についても特に限定されず、固体（例えば、粉体、フレーク、顆粒など）、スラリー、溶液（例えば、有機溶媒溶液）などの形態で取り扱うことができる。

また、上記芳香族エーテル類の輸送や保存の形態としては、反応終了後の粗製物、および精製物に、希釈剤や安定剤などを加えたものなどが挙げられる。例えば、フェノール性水酸

基の酸化防止の観点から、不活性ガスにより気相部を置換し（通常、酸素濃度：0.01vol%以下、好ましくは0.001vol%以下）、遮光された状態とすることが好ましい。さらには、ラジカル捕捉剤（例えば、亜リン酸または亜リン酸ジエステル10～100質量ppm程度）を共存させることも、より好ましい。色相悪化防止の観点からは、微酸性条件（例えば、pH=6～7程度）にしておくことも推奨される。この場合、例えば、脂肪族カルボン酸（ギ酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、コハク酸、リンゴ酸、グリセリン酸など、より好ましくは、低揮発性の乳酸、コハク酸など）などの有機酸を添加することができる。添加量は、好ましくは1～1000質量ppm、より好ましくは5～100質量ppm程度である。これらの添加剤（希釈剤、安定剤）の添加時期は特に制約されない。すなわち、反応工程、晶析工程、製品化工程などの工程のいずれの時期であってもよい。

EMBODIMENTS

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。なお、本実施例において、「ppm」は質量基準である。

触媒合成例

以下に、本実施例で触媒として用いたアニオン交換樹脂Aの調製法を示す。まず、1リットルのセパラブルフラスコに、トルエン：350mlと流動パラフィン：50mlを仕込み、ソルビタンパルミテート：0.07g、およびエチルセルローズ：0.21gを添加、溶解させて分散媒とした。また、濃度が65質量%のジアリルジメチルアンモニウムクロリド水溶液：41.8gと、N, N, N', N' -テトラアリルジピペリジルプロパニウムジクロリド（TADPPC、架橋剤）：8.3g、および水：5.4gを混合、溶解させ、モノマー溶液とした。さらに、重合開始剤の2, 2' -アゾビス（2 -アミジノプロパン）二塩酸塩（和光純薬工業社製「V-50」）：0.32gと、水：3.5gとを混合した溶液を調製し、これをモノマー溶液に添加した。なお、架橋剤のTADPPCとは、1, 3 -ジ（4 -ピペリジル）プロパンにアリルクロリドを付加させてテトラアリル化した化合物である。

次に、モノマー溶液を攪拌しながら分散媒に添加し、55℃で4時間、60℃で16時間、さらに92～95℃で6時間反応させた。その後、生成した粒子を濾過により分離し、これをトルエン：600mlで1回、さらにメタノール：800mlで3回洗浄し、真空乾燥させて乾燥粒子：36.2gを得た。得られた粒子をアニオン交換樹脂A（C1型）とした。

また、アニオン交換樹脂A（OH型）の調製を、以下のようにして行った。上記樹脂A（C1型）を水で膨潤させてクロマトカラムに充填し、このカラムに樹脂Aの体積の20倍体積量の2規定NaOH水溶液、20倍体積量のイオン交換水、10倍体積量のメタノールを順次通液した。ここで、通液速度はSV2とした。続いて真空乾燥によりメタノールを除去し、アニオン交換樹脂A（OH型）を得た。

実験1＜原料フェノール類の水酸基を実質的に残存させずにオキシラン化合物と反応させてなる芳香族エーテル類の製造＞

実施例1

単価のフェノール類であるフェノールへのエチレンオキシド（EO）の付加反応を行った。ガス供給管、および攪拌装置を備えた500mlのオートクレーブに、フェノール：90g、溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta = 11.4$ ）：239g、および触媒としてアニオン交換樹脂A（C1型乾燥体）を15.5g投入し、密閉した。続いて、脱気操作により液中の溶存酸素を除き、さらに気相部を窒素置換し、1kg/cm²・Gに加圧した。次に、内温を100℃に昇温し、ガス供給管を通してEO：48gを30分間かけて添加した。さらに、内温を90～100℃に維持して6.5時間反応を行った後、濾過により反応液とアニオン交換樹脂Aを分離した。

上記反応液の分析を、ガスクロマトグラフィー（GC）で行った。以下、分析条件を述べる。本実施例におけるGC分析は、全て下記条件に従って実施した。GC装置には島津製作所製「GC-15A」、カラムにはJ&W社製「DB-1（ $\phi 3.2\text{mm} \times 30\text{m}$ ）」、キャリアにはヘリウムを用いた。温度条件は、サンプル注入後70℃で5分保持してから、300℃まで毎分15℃の速度で昇温し、その後300℃で保持するというパターンで行った。測定試料中の組成は、得られたGCチャートに示される対応ピークのエリア比で示す。

GC分析の結果、反応液中の原料フェノールは70ppmであり、フェノールのEO1付加物（ β -フェノキシエタノール）が98.6%であり、フェノールのEO2付加物が1.

4%であった。なお、フェノールのEO2付加物とは、2分子のEOとフェノールの水酸基が反応してエーテルとなっているものを意味している。

実施例2

フェノールへのEO付加反応を、無溶媒で且つ以下の点を変更した他は、実施例1と同様にして行った。フェノール：225.8g、アニオン交換樹脂A（C1型乾燥体）：10.0gをオートクレーブに仕込み、EO：110gを100℃で2時間かけてフィードした。さらに100℃で7時間熟成した後、反応液とアニオン交換樹脂Aを分離した。

GC測定による反応液の組成は、原料フェノールが90ppm、 β -フェノキシエタノールが95%、フェノールのEO2付加物が4.9%であった。

実施例3

多価フェノール類であるビスフェノールS（BPS）へのEO付加反応を、以下の点を変更した他は、実施例1と同様にして行った。BPS：100g、溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta=11.4$ ）：200g、およびアニオン交換樹脂A（C1型乾燥体）：13.6gをオートクレーブに投入し、密閉した。次に、内温を100℃に昇温し、EO：44gを30分間かけて添加した。さらに内温を100℃に維持して5.5時間熟成を行った後、濾過により反応液とアニオン交換樹脂Aを分離した。分離した反応液を冷却すると、白色の固形物が析出してきた。

上記反応液の分析は、ジメチルホルムアミドを添加して均一に溶解させた後、液体クロマトグラフィー（LC）で行った。以下、LC分析条件を述べる。LC装置には日立製作所製（ポンプL-7100、UV検出器L-7450H）、カラムにはGLサイエンス社製「イナートシルODS（ $\phi 4.6\text{mm} \times 25\text{cm}$ ）」、キャリアには0.1質量%リン酸/メタノール混合溶液（体積で40/60）を用いた。カラム温度は40℃とし、流量を1ml/minとして分析した。測定試料中の組成は、得られたLCチャートに示される対応ピークのエリア比で示す。

LC分析の結果、原料のBPSは100.0%転化しており、BPSのEO2付加物が95%、BPSのEO3付加物が4.1%であり、BPSのEO1付加物は検出されなかった。なお、BPSのEO1付加物とは、BPSの有する2つの水酸基のうち、いずれか一方のみとEOが反応してエーテルとなっているものを意味している。また、BPSのEO2付加物

とは、BPSの有する2つの水酸基のいずれもが、EOと反応してエーテルとなっているものを意味している。また、BPSのEO3付加物とは、BPSの有する水酸基の片方が1分子のEOと反応し、且つ他方の水酸基が、2分子のEOと反応して、エーテルとなっているものを意味している。

実施例4

フェノールへのプロピレンオキシド(PO)の付加反応を行った。フェノール：10.0 g、PO：7.4 g、および触媒としてアニオン交換樹脂A(C1型乾燥体)：0.8 gを50 mlのガラス製耐圧容器に投入した。続いて、気相部を窒素置換し密閉して、振とうしながら100℃のオイルバス中で加熱した。12時間反応させた後、反応液とアニオン交換樹脂Aを濾過により分離した。

GC分析による反応液中の組成は、原料フェノールが10 ppmで、フェノールのPO1付加物が94.4%、フェノールのPO2付加物が5.3%であった。なお、フェノールのPO1付加物とは、1分子のPOとフェノールの水酸基が反応してエーテルとなっているものを意味している。また、フェノールのPO2付加物とは、2分子のPOとフェノールの水酸基が反応してエーテルとなっているものを意味している。

実施例5

ビスフェノールA(BPA)へのプロピレンオキシド(PO)の付加反応を行った。BPA：5.0 g、PO：2.8 g、溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル($\delta = 11.4$)：10.0 g、および触媒としてアニオン交換樹脂A(OH型)：0.5 gを50 mlのガラス製耐圧容器に投入した。続いて、気相部を窒素置換し密封して、振とうしながら100℃のオイルバス中で加熱した。6時間反応させた後、反応液とアニオン交換樹脂Aを濾過により分離した。

GC分析による反応液中の組成は、BPAのPO1付加物が0.1%、BPAのPO2付加物が99.0%、BPAの3PO付加物が0.8%であった。なお、BPAのPO1付加物とは、BPAの有する2つ水酸基のうち、いずれか一方のみとPOが反応してエーテルとなっているものを意味している。また、BPAのPO2付加物とは、BPAの有する2つの水酸基のいずれもが、POと反応してエーテルとなっているものを意味している。また、BPAのPO3付加物とは、BPAの有する水酸基の片方が1分子のPOと反応し、且つ他方

の水酸基が、2分子のPOと反応して、エーテルとなっているものを意味している。

実施例6

BPAへのEOの付加反応を、以下の点を変更した他は、実施例1と同様に行なった。すなわち、BPA：100g、溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル ($\delta = 11.4$)：200g、およびアニオン交換樹脂A (C1型乾燥体)：10.0gをオートクレーブに投入し、密閉した。次にEO：44gを添加し、100℃で7時間熟成を行った後、濾過により反応液とアニオン交換樹脂Aを分離した。

GC分析による反応液中の組成は、BPAのEO1付加物 (BPA-1EO) が0.4%、BPAのEO2付加物 (BPA-2EO) が97.7%、BPAの3PO付加物 (BPA-3EO) が1.9%であった。原料のBPAは検出されなかった。なお、BPAのEO1付加物 (BPA-1EO)、BPAのEO2付加物 (BPA-2EO)、BPAのEO3付加物 (BPA-3EO) は、夫々実施例5におけるBPAのPO1付加物、BPAのPO2付加物、BPAのPO3付加物のPOをEOに読み替えたものを意味している。

実施例7

実施例6の反応液を室温で静置すると、白色の固形物が析出してきた。さらに-20℃まで冷却して3時間静置した後、濾過により固形物を分離し、乾燥した。

GC分析による固形物の組成は、BPA-1EOが0.1%、BPA-2EOが98.3%、BPA-3EOが1.6%であった。また、BPA-2EOの回収率 (原料の量から計算されるオキシラン化合物付加物の理論収量に対する収率、以下同じ) は80%であった。

実施例8

触媒の再利用実験を行った。実施例4で使用し回収したアニオン交換樹脂Aを用いて、実施例4と同様して実験を行った。ただし、EO添加量は39gに、熟成は9時間に変更した。GC分析による反応液中の組成は、BPA-1EOが0.3%、BPA-2EOが97.1%、BPA-3EOが2.6%であり、BPAは検出されなかった。この実験により、アニオン交換樹脂触媒は再利用できることが判明した。

実施例9

溶媒をメタノール ($\delta = 14.5$)：200gに、熟成を9時間に変更した他は、実施例4と同様に反応を行った。GC分析による反応液中の組成は、BPA-1EOが0.5%、

BPA-2EOが97.7%、BPA-3EOが1.9%であり、BPAは検出されなかった。

続いて、反応液を25℃で3時間静置した後、析出した固形物を回収、乾燥した。GC分析による固形物の組成は、BPA-1EOが0.1%、BPA-2EOが98.9%、BPA-3EOが1.0%であった。BPA-2EOの回収率は70%であった。

実施例10

ビスフェノールフルオレン（BPF）へのEOの付加反応を、以下の点を変更した他は、実施例1と同様にして行った。BPF：100g、エチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta=11.4$ ）：200g、アニオン交換樹脂A（C1型乾燥体）：10.0gをオートクレーブに仕込み、EO：31gを添加した。次に100℃で12時間反応させ、その後反応液とアニオン交換樹脂Aを分離した。

GC分析による反応液中の組成は、BPF-2EOが97.1%、BPF-3EOが2.7%であった。BPF、BPF-1EOは検出されなかった。

実施例11

実施例10で得られた反応液を25℃で静置すると、白色の固形物が析出してきた。この固形物を回収、乾燥した。GC分析による固形物の組成は、BPF-2EOが98.0%、BPF-3EOが2.0%であった。BPF-2EOの回収率は60%であった。

実施例12

多価フェノール類であるビスクレゾールフルオレン（BCF）へのEO付加反応を、以下の点を変更した他は、実施例1と同様にして行った。BCF：100g、溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta=11.4$ ）：200g、およびアニオン交換樹脂A（C1型乾燥体）：10.0gをオートクレーブに投入し、密閉した。次に、EO：29.1gを添加し、100℃で10時間熟成を行った後、濾過により反応液とアニオン交換樹脂Aを分離した。

反応液組成を、LC分析した。LC分析の条件は、体積比35/65の0.1質量%リン酸/メタノール混合溶液を用いた他は、実施例3と同じ条件とした。LC分析の結果、原料のBCFは100.0%転化しており、BCFのEO2付加物が96.3%、BCFのEO3付加物が3.4%であり、BCFのEO1付加物は検出されなかった。なお、BCFのE

Ｏ１付加物とは、ＢＣＦの有する２つの水酸基のうち、いずれか一方のみとＥＯが反応してエーテルとなっているものを意味している。また、ＢＣＦのＥＯ２付加物とは、ＢＣＦの有する２つの水酸基のいずれもが、ＥＯと反応してエーテルとなっているものを意味している。また、ＢＣＦのＥＯ３付加物とは、ＢＣＦの有する水酸基の片方が１分子のＥＯと反応し、且つ他方の水酸基が、２分子のＥＯと反応して、エーテルとなっているものを意味している。

実施例１３

実施例１２で得られた反応液の晶析精製を行った。攪拌機、冷却器および温度計付きのセパラブルフラスコに上記反応液からなる晶析溶液を投入し、オイルバスで９５℃に加温した。次に、回転数：２００ｒｐｍで攪拌しながら、上記溶晶析液を９５℃から４０℃まで、５℃／時間の速度で冷却した。晶析溶液は全体的に流動性のあるスラリーとなっていた。さらに４０℃で１時間保持して晶析を終了した。得られたスラリーを濾過し、濾取物を常温のエチレングリコールモノメチルエーテル：４０ｇによって洗浄し、６０℃で減圧乾燥して精製物を得た。この精製物について、実施例１２と同様にしてＬＣ分析を行った結果、この精製物の組成は、ＢＣＦの２ＥＯ付加物が９９．２％、ＢＣＦの３ＥＯ付加物が０．８％であり、ＢＣＦの２ＥＯ付加物の回収率は６０％であった。

実験２＜フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類の製造＞

実施例２－１

カテコールへのＥＯの付加反応を行った。ガス供給管、および攪拌装置を備えた５００ｍｌのオートクレーブに、カテコール：１００ｇ、溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta=11.4$ ）：２００ｇ、および触媒としてアニオン交換樹脂Ａ（Ｃ１型乾燥体）を１４ｇ投入し、密閉した。続いて、脱気操作により液中の溶存酸素を除き、さらに気相部を窒素置換し、加圧した。次に、内温を１００℃に昇温し、ガス供給管を通してＥＯ：４４ｇを３０分間かけて添加した。さらに内温を１００℃に保持し、３時間熟成を行った。反応終了後、濾過により反応液とアニオン交換樹脂Ａを分離した。

反応液の組成分析は、ＧＣで行った。原料のカテコールは８８％反応し、生成物中に占める目的物〔カテコールのＥＯ１付加物＝ β －（２－ヒドロキシフェノキシ）エタノール〕の比率（以下、「反応選択率」という）は８２％であった。

実施例２－２

溶媒をトルエンに変更して、実施例2-1と同様に反応を行った。反応結果を表1に示す。さらに反応終了後、100℃を保ったまま反応液を加圧濾過にかけ、樹脂Aと反応液を分離した。得られた反応液を室温で静置し、放冷したところ、白色の固形物が析出した。GC分析（検量線法）の結果、この固形物の組成は、CC：0.6質量%、CCのEO1付加物：96.8質量%、CCのEO2付加物：2.6質量%であり、その収量は85gであった。なお、CCのEO2付加物とは、CCの両水酸基がEOと反応してエーテルとなっているものを意味する。

得られた固形物中のナトリウム（金属）含有量を誘導結合プラズマ発光分析法で測定した。分析装置にはセイコー電子工業株式会社製「SPS4000」を用いた。その結果、ナトリウム含有量は固形物に対して1ppm未満であった。

また、得られた固形物中のハロゲン元素の含有量を蛍光X線分析法により測定した。分析装置にはPHILIP社製「PW2404」を用い、装置に備えられている定性分析プログラムを使用し、ハロゲン元素（F、Cl、Br、I）の標準試料と比較することにより定量した。その結果、ハロゲン元素は確認されず、その含有量は100ppm未満であった。

実施例2-3～5

各種条件を変更して、実施例2-1と同様に反応を行った。反応条件、および反応結果を表1に示す。ただし、実施例2-4および2-5においては、EOの添加時間を3時間にした。

実施例2-6

実施例2-1で用いたアニオン交換樹脂Aを減圧濾過により反応液と分離して回収した。次に、回収したアニオン交換樹脂Aを300mlのメタノールで洗浄して真空乾燥にかけ、乾燥させた。続いて、得られた回収アニオン交換樹脂Aを触媒として実施例1と同様に反応を行い、触媒の再利用実験を行った。表1に示したように、大きな活性低下は認められず、アニオン交換樹脂触媒は再利用できることがわかった。

実施例2-7

カテコールへのPOの付加反応を行った。カテコール：5.0g、PO：3.2g、溶媒としてエチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta=11.4$ ）：10.0g、および触媒としてアニオン交換樹脂A（Cl型乾燥体）：0.8gを50mlのガラス製耐圧容器に投

入した。続いて、気相部を窒素置換し、密閉して、振とうしながら90℃のオイルバス中で加熱した。反応終了後、濾過により反応液とアニオン交換樹脂Aを分離した。

反応液の組成分析は、GCで行った。その結果、反応12時間で原料のカテコールは89%反応し、生成物中に占める目的物〔カテコールのPO1付加物=α-メチル-β-(2-ヒドロキシフェノキシ)エタノール、およびβ-メチル-β-(2-ヒドロキシフェノキシ)エタノール〕の選択率は84%であった。

実施例2-8~14

各種条件を変更し、実施例2-7と同様に反応を行った。反応条件、および反応結果を表1に示す。実施例2-10において、アニオン交換樹脂BはダイヤイオンTSA1200(三菱化学社製の耐熱性アニオン交換樹脂、塩素イオン型乾燥体で使用)である。

表1

	多価 フェノール類	オキシラン 化合物	触媒	溶媒		反応条件	多価 フェノール類 反応率	目的物の 反応選択率
				種類、量	δ			
実施例 2-1	CC 100g	EO 44g	樹脂A 14g	EGMME 200g	11.4	100℃ 3.5時間	88%	82%
実施例 2-2	CC 100g	EO 44g	樹脂A 14g	トルエン 200g	8.9	100℃ 3.5時間	94%	83%
実施例 2-3	CC 100g	EO 44g	樹脂A 14g	トルエン 200g	8.9	100℃ 1.5時間	77%	91%
実施例 2-4	HQ 100g	EO 48g	樹脂A 14g	EGMME 200g	11.4	100℃ 4.5時間	73%	69%
実施例 2-5	HQ 100g	EO 48g	樹脂A 14g	EGMME 67g +トルエン 133g	9.7	100℃ 6時間	77%	73%
実施例 2-6	CC 100g	EO 44g	回収樹脂A	EGMME 200g	11.4	100℃ 3.5時間	86%	83%
実施例 2-7	CC 5.0g	PO 3.2g	樹脂A 0.8g	EGMME 10.0g	11.4	90℃ 12時間	89%	84%
実施例 2-8	CC 5.0g	PO 3.2g	樹脂A 0.8g	トルエン 10.0g	8.9	90℃ 12時間	94%	87%
実施例 2-9	CC 5.0g	PO 3.2g	樹脂A 0.8g	MIBK 10.0g	8.4	90℃ 8時間	80%	89%
実施例 2-10	CC 5.0g	PO 3.2g	樹脂B 0.9g	トルエン 10.0g	8.9	90℃ 12時間	96%	84%
実施例 2-11	HQ 5.0g	PO 3.2g	樹脂A 0.8g	EGMME 10.0g	11.4	90℃ 8時間	84%	73%
実施例 2-12	HQ 5.0g	PO 3.2g	樹脂A 0.8g	トルエン 10.0g	8.9	90℃ 12時間	93%	74%
実施例 2-13	RC 5.0g	PO 3.4g	樹脂A 0.8g	EGMME 10.0g	11.4	100℃ 4時間	82%	70%
実施例 2-14	RC 5.0g	PO 3.4g	樹脂A 0.8g	トルエン 10.0g	8.9	100℃ 4時間	79%	76%

表1中の略号は、以下の通りである。CC：カテコール、HQ：ハイドロキノン、RC：レゾルシン、EO：エチレンオキシド、PO：プロピレンオキシド、樹脂A：アニオン交換樹脂A、樹脂B：アニオン交換樹脂B、TMAC：テトラメチルアンモニウムクロリド、EGMME：エチレングリコールモノメチルエーテル、MIBK：メチルイソブチルケトン、 δ ：溶解度パラメーター。

また、「目的物の反応選択率」について、目的物とはフェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類（ β -フェノキシエタノール類）であり、ここでは、多価フェノールにオキシラン化合物が1分子付加した化合物である。反応選択率は、全生成物に対するGCエリア比で表示している。さらに、「反応条件」における時間（反応時間）は、EOまたはPO添加開始を0時間として表示している。

参考例1

カテコールへのPOの付加反応を行った。50mlガラス製耐圧容器に、カテコール：5.00g、PO：3.16g、溶媒としてトルエン（ $\delta=8.9$ ）：10.0g、および触媒としてテトラメチルアンモニウムクロライド：88mgを仕込んだ後、気相部を窒素置換し密閉した。このガラス製耐圧容器を100℃のオイルバスに入れ、振とうしながら4時間反応を行った。こうして得られた反応液をGC分析し、下記に定義するカテコール転化率、モノ（ヒドロキシプロピル）エーテル（モノ体）およびビス（ヒドロキシプロピル）エーテル（ビス体）選択率、並びにモノ体収率を求めた。

カテコール転化率（%）

$$= 100 \times (\text{消費されたカテコールのモル数} / \text{供給したカテコールのモル数})$$

モノ体（ビス体）選択率（%）

$$= 100 \times [\text{生成したモノ体（ビス体）のモル数} / \text{消費されたカテコールのモル数}]$$

モノ体収率（%）

$$= (\text{カテコール転化率}) \times (\text{モノ体選択率}) \div 100$$

結果を表2に示す。

参考例2，3

触媒を、テトラブチルアンモニウムブロマイド：258mg（参考例2）、あるいはテトラオクチルアンモニウムブロマイド：437mg（参考例3）に変更した以外は、参考例1と同様にしてカテコールへのPOの付加反応を行った。GC分析結果を表2に示す。

参考例4～6

触媒をテトラオクチルアンモニウムブロマイド：437mgとし、溶媒を、酢酸ブチル（ $\delta = 8.5$ ）（参考例4）、エチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta = 11.4$ ）（参考例5）、あるいはジメチルホルムアミド（ $\delta = 12.1$ ）（参考例6）に変更した以外は、参考例1と同様にしてカテコールへのPOの付加反応を行った。GC分析結果を表2に示す。

比較例

触媒をテトラオクチルアンモニウムブロマイド：437mgとし、溶媒を水（ $\delta = 23.4$ ）に変更した他は、参考例1と同様にしてカテコールへのプロピレンオキサイドの付加反応を行った。結果を表2に示す。

表 2

	触媒	溶媒		反応液の分析結果			
		種類	δ	カテコール転化率 (%)	モノ体選択率 (%)	ビス体選択率 (%)	モノ体収率 (%)
参考例 1	Me ₄ NCI	トルエン	8.9	81.3	84.9	15.1	69.0
参考例 2	Bu ₄ NBr	トルエン	8.9	88.2	84.2	15.8	74.2
参考例 3	OC ₄ NBr	トルエン	8.9	85.4	85.1	14.9	72.6
参考例 4	OC ₄ NBr	酢酸ブチル	8.5	84.3	85.7	14.3	72.2
参考例 5	OC ₄ NBr	EGMME	11.4	84.8	83.7	16.3	70.9
参考例 6	OC ₄ NBr	DMF	12.1	74.2	81.2	18.8	60.2
比較例	OC ₄ NBr	水	23.4	63.0	88.9	11.1	56.0

表2中の略号は以下の通りである。Me₄NCl：テトラメチルアンモニウムクロライド、Bu₄NBr：テトラブチルアンモニウムブロマイド、Oc₄NBr：テトラオクチルアンモニウムブロマイド、EGMME：エチレングリコールモノメチルエーテル、DMF：ジメチルホルムアミド、 δ ：溶解度パラメーター、モノ体：カテコールのモノ（ヒドロキシプロピル）エーテル、ビス体：カテコールのビス（ヒドロキシプロピル）エーテル。

実験3＜特定の溶解度パラメーターを有する晶析溶媒を用いた晶析精製工程による芳香族エーテル類の製造＞

実験3における「部」および「%」は、特に断らない限り、質量基準である。

【合成例】 カテコールのモノ（ヒドロキシエチル）エーテルの合成

合成例1

攪拌機、圧力計、フィード管および金網を装着した液抜き出し管付きの1000ml簡易オートクレープに、カテコール：200.1部、トルエン（ $\delta=8.9$ ）：403.1部、アニオン交換樹脂B：27.4部を仕込んだ。この系内を窒素置換した後、100℃に昇温した。さらに系内の温度を100℃に保ちながら、EO：92部を5時間かけて系内に投入し、投入終了後さらに100℃で4時間熟成させて反応を終了した。得られた反応液を100℃に保持したまま、金網を装着した液抜き出し管から抜き出して、無色透明の反応液を得た。この反応液をGCで分析したところ、未反応のカテコール、カテコールのモノ（ヒドロキシエチル）エーテル、カテコールのビス（ヒドロキシエチル）エーテル、カテコールのビス（ヒドロキシエトキシエチル）エーテル、カテコールの一方の水酸基がヒドロキシエトキシエトキシ基に、他方の水酸基がヒドロキシエトキシ基に変換されたエーテル〔カテコールの（ヒドロキシエトキシエチル）（ヒドロキシエチル）エーテル〕が含まれていた。これらの合計量を100%とした場合の各化合物の含有率を表3に示す。

合成例2

攪拌機、圧力計、フィード管および金網を装着した液抜き出し管付きの1000ml簡易オートクレープに、カテコール：200.0部、エチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta=11.4$ ）：400.0部、アニオン交換樹脂B：18.4部を仕込んだ。この系内を窒素置換した後、100℃に昇温した。さらに系内の温度を100℃に保ちながら、エチレンオキサイド：88部を5時間かけて系内に投入し、投入終了後さらに100℃で4時間

熟成させて反応を終了した。得られた反応液を100℃に保持したまま、金網を装着した液抜き出し管から抜き出して、無色透明の反応液を得た。この反応液をGC分析した結果を表3に示す。

合成例3

攪拌機、圧力計、フィード管および金網を装着した液抜き出し管付きの1000ml簡易オートクレーブに、カテコール：200.0部、エチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta=11.4$ ）：400.0部、水酸化カリウム：2.0部を仕込んだ。この系内を窒素置換した後、100℃に昇温した。さらに系内の温度を100℃に保ちながら、エチレンオキサイド：92.0部を4時間かけて系内に投入し、投入終了後さらに100℃で3時間熟成させて反応を終了した。得られた反応液を液抜き出し管から抜き出して、反応液を得た。この反応液をGC分析した結果を表3に示す。

実施例3-1

合成例1で得た反応液：100部を80℃に加温し、濾紙を用いて加圧濾過を行った。得られた濾液中の、反応に用いた触媒の残存量は、溶媒を除く反応生成物全量に対し、0.1%未満であった。この濾液を攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに入れ、トルエン（ $\delta=8.9$ ）：110部を追加し、固形分量が20%のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで80℃に加温し、スラリー中の結晶を溶解させて溶液とした。

その後攪拌機の回転数を200rpmとして攪拌しながら、上記溶液の温度を5℃/時間の速度で80℃から30℃まで冷却した。溶液は全体的に流動性のあるスラリーとなっていた。さらに30℃で1時間保持して晶析を終了した。得られたスラリーをセパラブルフラスコから取り出し、濾過した。なお、スラリーをセパラブルフラスコから取り出す際には、フラスコ壁に付着物も無く、良好に取り出すことができた。濾過後の濾取物を常温のトルエン：20部を用いて洗浄し、その後真空乾燥機を用いて乾燥させて精製物を得た。この精製物をGC分析した結果を表2に示す。なお、この精製物の収率は、合成例1で得た反応生成物量に対し、82%であった。

実施例3-2

追加するトルエンの量を320部とし、固形分量が10%のスラリーとした他は、実施例

1と同様の操作を行い、精製物を得た。この精製物をGC分析した結果を表3に示す。なお、この精製物の収率は、合成例1で得た反応生成物量に対し、74%であった。

実施例3-3

攪拌機、冷却器、温度計および蒸留器具付きの500mlセパラブルフラスコに、合成例2で得た反応液：200部を仕込み、0.0266MPaの減圧下で110℃まで昇温してエチレングリコールモノメチルエーテル ($\delta=11.4$)：73部を抜き出した。得られた液を、濾紙を用いて加圧濾過した。得られた濾液中の、反応に用いた触媒の残存量は、反応生成物（溶媒を除く）全量に対し、0.1%未満であった。この濾液を攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに入れ、酢酸ブチル ($\delta=8.5$)：170部を追加し、固形分量が28%のスラリーとした。このとき、濃縮した反応液中に存在するメトキシエタノールと追加した酢酸ブチルからなる混合溶媒の溶解度パラメーター δ_{mix} を、上記式(10)によって計算したところ、 $\delta_{mix}=9.0$ であった。このスラリーをオイルバスで80℃に加温し、スラリー中の結晶を溶解させて溶液とした。

その後攪拌機の回転数を200rpmとして攪拌しながら、上記溶液の温度を5℃/時間の速度で80℃から30℃まで冷却した。溶液は全体的に流動性のあるスラリーとなっていた。さらに30℃で1時間保持して晶析を終了した。得られたスラリーをセパラブルフラスコから取り出し、濾過した。なお、スラリーをセパラブルフラスコから取り出す際には、フラスコ壁に付着物も無く、良好に取り出すことができた。濾過後の濾収物を常温の酢酸ブチル：40部を用いて洗浄し、その後真空乾燥機を用いて乾燥させて精製物を得た。この精製物をGC分析した結果を表3に示す。なお、この精製物の収率は、合成例2で得た反応生成物量に対し、76%であった。

実施例3-4

合成例3で得た反応液：200部について、エバポレーターを用い、アスピレーターで減圧すると共に60℃に加温しながらエチレングリコールモノメチルエーテルを留去した。得られた固形分：80部を攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに入れ、トルエン ($\delta=8.9$)：320部を加え、固形分濃度が20%のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで80℃に加温し、スラリー中の結晶を溶解させて溶液とした。

その後攪拌機の回転数を200rpmとして攪拌しながら、上記溶液の温度を5℃/時間

の速度で80℃から30℃まで冷却した。溶液を全体的に流動性のあるスラリーとなっていた。さらに30℃で1時間保持して晶析を終了した。得られたスラリーをセパラブルフラスコから取り出し、濾過した。濾過後の濾取物を常温のトルエン：40部を用いて洗浄し、その後真空乾燥機を用いて乾燥させて精製物を得た。この精製物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表3に示す。なお、この精製物の収率は、合成例3で得た反応生成物量に対し、66%であった。

比較例3-1

攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに、合成例2で得た反応液：100部およびエタノール ($\delta=12.7$)：110部を入れ、固形分が20%のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで80℃に加温し、スラリー中の結晶を溶解させて溶液とした。その後攪拌機の回転数を200rpmとして攪拌しながら、上記溶液の温度を5℃/時間の速度で80℃から5℃まで冷却したが、結晶が析出せず、晶析ができなかった。

比較例3-2

攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに、合成例1で得た反応液：100部およびn-ヘキサン ($\delta=7.3$)：110部を入れ、固形分が20%のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで80℃に加温したが、スラリー中の結晶は溶解しなかった。

実施例3-5

攪拌機、冷却器および温度計付きの500mlセパラブルフラスコに、合成例1で得た反応液：100部を入れ、固形分が42%のスラリーとした。このスラリーをオイルバスで80℃に加温し、スラリー中に析出していた結晶を溶解させて溶液とした。その後攪拌機の回転数を200rpmとして攪拌しながら、上記溶液の温度を5℃/時間の速度で80℃から30℃まで冷却しようとしたが、析出した結晶が塊状となり、安定なスラリーが得られなかった。得られたスラリーを取り出し、濾過した。濾過後の濾取物を常温のトルエン20部で洗浄し、その後真空乾燥機を用いて乾燥させて精製物を得た。この精製物をGC分析した結果を表3に示す。なお、この精製物の収率は、合成例1で得た反応生成物に対し、85%であった。

表 3

	晶析溶媒の 溶解度パラメーター	含有率 (%)				
		a	b	c	d	e
合成例1	—	3. 4	80. 4	0. 9	15. 0	0. 3
合成例2	—	3. 6	74. 1	1. 0	21. 0	0. 3
合成例3	—	3. 2	67. 0	1. 1	28. 3	0. 4
実施例3-1	8. 9	0. 1	99. 5	0. 0	0. 4	0. 0
実施例3-2	8. 9	0. 0	99. 4	0. 0	0. 6	0. 0
実施例3-3	9. 0	0. 1	96. 9	0. 1	2. 9	0. 0
実施例3-4	8. 9	0. 1	95. 9	0. 1	3. 9	0. 0
実施例3-5	8. 9	0. 6	95. 4	0. 2	3. 7	0. 1

a: カテコール

b: カテコールのモノ(ヒドロキシエチル)エーテル

c: カテコールのモノ(ヒドロキシエトキシエチル)エーテル

d: カテコールのビス(ヒドロキシエチル)エーテル

e: カテコールの(ヒドロキシエトキシエチル)(ヒドロキシエチル)エーテル

This application is based on Japanese patent application No. 2002-217744 filed in Japan Patent Office on July 26, 2002, Japanese patent application No. 2002-247284 filed in Japan Patent Office on August 27, 2002, Japanese patent application No. 2003-100529 filed in Japan Patent Office on April 3, 2003, Japanese patent application No. 2003-122646 filed in Japan Patent Office on April 25, 2003 and Japanese patent application No. 2003-159516 filed in Japan Patent Office on June 4, 2003, the contents of which are hereby incorporated by reference.

Although the present invention has been fully described by way of example with reference to the accompanying drawings, it is to be understood that various changes and modifications will be apparent to those skilled in the art. Therefore, unless otherwise such changes and modifications depart from the scope of the present invention hereinafter defined, they should be construed as being included therein.